

# セメントの蛍光X線分析

本間 寿\*

## 1. セメントの製造工程

本稿で扱うセメントは狭義のセメントを指し、水和反応により硬化する灰色の粉末で、コンクリートの原料として建築材料に使われているものを対象とする。最も代表的なセメントは後述のセメントクリンカーに石膏を加えたポルトランドセメントである。一般にセメントといえばポルトランドセメントを意味し、汎用性が高くセメント生産量の大半を占めている。

セメントの製造工程は、原料工程、焼成工程、仕上げ工程の3工程からなる<sup>(1)</sup>。原料工程では石灰石、粘土、珪石、鉄原料の各原料を定められた成分比で調製し調合原料をつくる。焼成工程では調合原料を予熱後ロータリーキルン内で1450℃以上の高温で焼成し、中間製品であるセメントクリンカーを製造する。仕上げ工程ではクリンカーに少量の石膏を加えて粉砕し製品となる。

調合原料からクリンカーを経て所定の品質のセメントを得るには精度の高い原料調合技術が必要であり、そのために迅速かつ高精度な化学分析による品質管理が不可欠となっている。

## 2. セメントの化学組成と品質管理指標

### 2.1. 主要成分

表1にセメントの平均的な組成範囲を示す<sup>(2)</sup>。

セメントを構成する主成分はCaOとSiO<sub>2</sub>であり、ここにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が加わり、4成分で化学組成の90%以上を占める。これら4成分の比率によって水和反応速度や硬化強度といったセメントの特性が変化する。実際にはクリンカーを構成する2種の珪酸カルシウム鉱物およびアルミネート相、フェライト相の鉱物量比が特性を左右している。これら鉱物は、珪酸三カ

ルシウム (C<sub>3</sub>S, 3CaO·SiO<sub>2</sub>)、珪酸二カルシウム (C<sub>2</sub>S, 2CaO·SiO<sub>2</sub>)、アルミン酸三カルシウム (C<sub>3</sub>A, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、鉄アルミン酸四カルシウム (C<sub>4</sub>AF, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) である。この存在量は化学分析値と下記の計算式 (ボーグ式<sup>(3)</sup>) から求めることができる。

$$C_3S = 4.07 \times CaO - (7.60 \times SiO_2 + 6.72 \times Al_2O_3 + 1.43 \times Fe_2O_3 + 2.85 \times SO_3)$$

$$C_2S = 2.87 \times SiO_2 - 0.754 \times C_3S$$

$$C_3A = 2.65 \times Al_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3$$

$$CaSO_4 = 1.70 \times SO_3$$

※クリンカーの場合、SO<sub>3</sub>は含まない。

原料調合やクリンカーの品質管理にはモジュラス (諸率、諸係数) と呼ばれる指標<sup>(4)</sup>があり、これら指標も化学分析値から求められる。

水硬率 (Hydraulic modulus, H.M.) ;

$$H.M. = \frac{CaO - (0.7 \times SO_3)}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

※クリンカーの場合、SO<sub>3</sub>は含まない。

珪酸率 (Silica modulus, S.M.) ;

$$S.M. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

鉄率 (Iron modulus, I.M.) ;

$$I.M. = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

表1. セメントの平均的な化学組成<sup>(2)</sup>。

| (mass%) |       |                  |                                |                                |       |                 |                                    |
|---------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|------------------------------------|
| 成分      | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O |
| 組成範囲    | 60-67 | 17-25            | 3-8                            | 0.5-6                          | 0.1-4 | 1-3             | 0.5-1.3                            |

\*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

活動係数 (Activity index, A.I.) ;

$$A.I. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$$

石灰飽和度 (Lime saturation degree, L.S.D.) ;

$$L.S.D. = \frac{CaO - 0.7 \times SO_3}{2.8 \times SiO_2 + 1.2 \times Al_2O_3 + 0.65 \times Fe_2O_3}$$

上記指標のうち水硬率、珪酸率、鉄率の値が決まるとクリンカー鉱物の量比がほぼ決まるため、日本国内のほとんどのセメントプラントではこれら3指標をもとに品質管理が行われている。水硬率はこれらの中でも最も重要とされる。管理幅は国内、海外で範囲がやや異なるが、日本国内のセメントクリンカーの水硬率は2.0～2.2<sup>(5)</sup>である。また、珪酸率は2.4～2.8<sup>(5)</sup>、鉄率は1.9～2.1<sup>(5)</sup>で管理されている。活動係数は鉄率の代わりに用いられることのある指標で標準的な値は3.8～4.2<sup>(5)</sup>である。石灰飽和度は1を超えるとフリーライムが発生するため0.92～0.96<sup>(5)</sup>で制御される。

## 2.2. その他の成分

実際に生成されるクリンカー鉱物は原料由来の微量元素を含む。ケイ酸カルシウムは微量のAl, Fe, Mg, Na, K, Ti, Mnを含んでおり、アルミネート相、フェライト相は少量のSi, Mg, Na, Kを含む。これらの微量元素も管理対象となる。

セメント中のアルカリは条件によって骨材と反応して体積が膨張することがある。そのため海外では「低アルカリセメント」の規格が設けられNa<sub>2</sub>O量に換算して0.60 mass%以下で管理されている。日本ではすべてのポルトランドセメントに全アルカリ量の規格が適用され、下記の式より求められる全アルカリ量の上限は0.75 mass%と規定されている<sup>(6)</sup>。

$$Na_2O_{eq} = Na_2O + 0.658 \times K_2O$$

塩化物イオンはコンクリート中の鉄筋を腐食させコンクリート劣化の要因となるため、普通ポルトランドセメント中のCl量は0.035 mass%以下と規定されている<sup>(6)</sup>。

原料中のMgOは焼成反応を促進するが、多すぎるとコンクリートの硬化時に膨張を起こすため、MgO量も規制されている。ASTMでは上限6 mass%と規定される。JIS R 5210では上限5 mass%と規定されている<sup>(6)</sup>。

セメント中のSO<sub>3</sub>は仕上げ工程の石膏に由来するが、多すぎると硬化後に膨張を誘発し劣化を引き起こす。そのため3.5 mass%以下で管理される<sup>(6)</sup>。

産業廃棄物や副産物がセメントの主成分であるCaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む場合には、これらの物質

をセメント製造工程で原料やエネルギーとしてリサイクルすることができる。現在セメントプラントでは石炭灰、焼却灰、下水汚泥、鋳物砂、廃タイヤなどの産業廃棄物、石膏、高炉スラグなどの副産物を受け入れている。これらの主成分元素の把握だけでなく環境や生体への影響に配慮するため不純物として含まれる微量重金属元素の分析も重要となっている。

現在日本国内のセメントプラントではセメント主成分を含む20元素近い元素の把握・管理が必要であり、迅速かつ正確さの高い分析法として蛍光X線分析法が活用されている。

## 3. セメントの分析規格

セメントの工業規格には化学分析に関する規格があり、代表的なものにASTM InternationalのASTM C114<sup>(7)</sup>、日本工業規格のJIS R 5204<sup>(8)</sup>、中国の規格GB/T 176<sup>(9)</sup>などがある。

C114は水硬性セメントに対する化学分析の規格であり、2018年現在C114-18が発行されている。蛍光X線分析はC114中で迅速試験方法としての規定に従う。規定には併行許容差、対標準物質許容差とその評価方法が示されているが前処理方法や定量方法は規定がなく、蛍光X線分析の場合、ガラスビード法、加圧成形法ともに用いることができる。

C114による評価は次のように規定されている。NIST (アメリカ国立標準技術研究所) のセメント認証標準物質を最低7試料用い、1試料あたり作成日を変えて2個の評価用試料を作製する。それぞれを分析し、分析値の差 (precision) および2個の分析値の平均値と標準値との差 (bias) を成分ごとに定められた基準値と比較する。C114に規定された基準値を表2に示す。C114には評価に用いる試料数に応じた判定基準も規定されている。表3にはこの試料数に対する判定基準をまとめた。

JIS R 5204はセメントの蛍光X線分析方法であり、ガラスビード法による分析方法が規定されている。粒度効果・鉱物効果のないガラスビード法による規格であることからセメントだけでなくクリンカー、原料の高炉スラグ、石灰石にも準用できる。JIS R 5204にはガラスビードの作製方法からその検定手順および装置仕様、測定条件、共存元素の補正方法が記述されており、分析結果の併行許容差、対標準物質許容差とその評価方法までが示されている。

JIS R 5204の併行許容差を表4に、対標準物質許容差を表5に示す。

GB/T 176はセメントの化学分析に関する中国の規格で他の規格同様、併行許容差、対標準物質許容差が規定されている。化学分析用とは別に蛍光X線分析用の規格値が定められており両者は数値が若干異なっ

表2. ASTM C114で規定される最大許容差 (抜粋)<sup>(7)</sup>.  
(mass%)

| 成分                             | 2個の差の最大値 | 2個の平均値と認証値との差の最大値 |
|--------------------------------|----------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0.16     | ±0.2              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.20     | ±0.2              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.10     | ±0.10             |
| CaO                            | 0.20     | ±0.3              |
| MgO                            | 0.16     | ±0.2              |
| SO <sub>3</sub>                | 0.10     | ±0.1              |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.03     | ±0.05             |
| K <sub>2</sub> O               | 0.03     | ±0.05             |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.02     | ±0.03             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.03     | ±0.03             |
| ZnO                            | 0.03     | ±0.03             |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.03     | ±0.03             |
| Cl                             | 0.003    | ±0.005            |

表3. ASTM C114の判定基準<sup>(7)</sup>.

|               | 評価に使用する試料の数 |       |
|---------------|-------------|-------|
|               | =7個         | >7個   |
| 基準値を満足する試料の数  | ≥6個         | ≥77%  |
| 基準値の2倍以内の試料の数 | ≤1個         | 上記の残り |

表4. JIS R 5204で規定される併行許容差<sup>(7)</sup>.  
(mass%)

| 2つの値の平均値 | 併行許容差 |
|----------|-------|
| <0.5     | 0.020 |
| 0.5      | 0.023 |
| 1        | 0.032 |
| 2        | 0.044 |
| 3        | 0.054 |
| 4        | 0.062 |
| 5        | 0.069 |
| 7        | 0.081 |
| 10       | 0.096 |
| 15       | 0.116 |
| 20       | 0.134 |
| 25       | 0.149 |
| 中略       | 中略    |
| 65       | 0.235 |
| 70       | 0.244 |
| 75       | 0.252 |
| 80       | 0.260 |

いる。表6にGB/T 176の蛍光X線分析向け規格値を示す。

表5. JIS R 5204の対標準物質許容差<sup>(8)</sup>.  
(mass%)

| 定量値の区分      | 対標準物質許容差 |
|-------------|----------|
| 0～0.49      | 0.02     |
| 0.50～0.99   | 0.03     |
| 1.00～9.99   | 0.08     |
| 10.00～29.99 | 0.15     |
| 30.00～49.99 | 0.20     |
| 50.00～79.99 | 0.25     |
| 80.00～100   | 0.30     |

表6. GB/T 176で規定される最大許容差<sup>(9)</sup>.  
(mass%)

| 成分                             | 2個の差の最大値 | 2個の平均値と認証値との差の最大値 |
|--------------------------------|----------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0.20     | 0.25              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.20     | 0.30              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.15     | 0.20              |
| CaO                            | 0.25     | 0.40              |
| MgO                            | 0.15     | 0.25              |
| SO <sub>3</sub>                | 0.15     | 0.20              |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.05     | 0.10              |
| K <sub>2</sub> O               | 0.10     | 0.15              |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.05     | 0.10              |

#### 4. 蛍光X線分析

セメントの蛍光X線分析はガラスビード法、加圧成形法どちらも用いられている。ここでは、NIST発行のポルトランドセメント認証標準物質を用いてガラスビード法、加圧成形法それぞれの方法による検量線の作成および評価用試料の分析を行い、結果をASTM C114に従って評価した。評価に用いた認証標準物質および測定成分を表7に示す。測定装置はリガク製波長分散型蛍光X線分析装置ZSX Primus IV (4 kW Rh X線管)を用いた。また、加圧成形法については卓上型小型波長分散蛍光X線分析装置Supermini200 (200 W Pd X線管)による評価も行った。卓上型装置によるガラスビード法の評価については渡邊<sup>(10)</sup>によって報告されている。

なお、リガク蛍光X線分析装置のソフトウェアには、定量分析によって得られた分析値を用いて2.1節で解説したセメント中の各鉱物の含有率と各指標を自動計算して出力できるプロセスパラメータ計算機能が標準搭載されている。

##### 4.1. ガラスビード法

測定に用いたガラスビードは次のように調製した。試料を1050℃で焼成した後、試料0.4 gと融剤 (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 67%, LiBO<sub>2</sub> 33%の混合融剤) 4.0 gを精秤し、両者をよく混合した後1150℃で溶融した。溶融にはビード

表7. NIST 認証標準物質と測定成分.

| 前処理方法   | 使用した認証標準物質                                                             | 測定成分                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 加圧成形法   | 7点<br>1881a, 1884a, 1885a, 1886a, 1887a,<br>1888a, 1889a               | 13成分<br>CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , MgO,<br>K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cl, ZnO |
| ガラスビード法 | 9点<br>1881a, 1882a, 1883a, 1884a, 1885a,<br>1886a, 1887a, 1888a, 1889a | 11成分<br>CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , MgO,<br>K <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           |

表8. ガラスビード測定条件 (ZSX Primus IV).

| 測定元素     | Si          | Al         | Fe         | Ca         | Mg         | S          | Na         | K          | Ti         | P          | Mn         |
|----------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 測定線      | K $\alpha$  | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ |
| アッテネータ   | 1/1         | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        |
| スリット     | S4          | S4         | S2         | S4         | S4         | S4         | S4         | S4         | S2         | S4         | S2         |
| 分光結晶     | PETH        | PETH       | LiF (200)  | LiF (200)  | RX25       | GeH        | RX25       | LiF (200)  | LiF (200)  | GeH        | LiF (200)  |
| 検出器      | F-PC        | F-PC       | SC         | F-PC       | F-PC       | F-PC       | F-PC       | F-PC       | SC         | F-PC       | SC         |
| 測定時間 (秒) |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| ピーク      | 20          | 20         | 10         | 10         | 20         | 20         | 40         | 20         | 20         | 20         | 20         |
| バックグラウンド | 10          | 10         | 5          | 5          | 10         | 10         | 10         | 10         | 10         | 10         | 10         |
| X線通路     | 真空          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| kV-mA    | 50 kV-50 mA |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 測定径      | 30 mm       |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

表9. 2 試料間の差の評価 (ガラスビード法, ZSX Primus IV).

(mass%)

| 成分                             | 組成範囲*          | 2 試料間の差 |              |    |         |       |       |       |              |              |       |       |       |
|--------------------------------|----------------|---------|--------------|----|---------|-------|-------|-------|--------------|--------------|-------|-------|-------|
|                                |                | 基準      | 結果 (総合)      |    | 結果 (個別) |       |       |       |              |              |       |       |       |
|                                |                |         | 最大値          | 評価 | 1881a   | 1882a | 1883a | 1884a | 1885a        | 1886a        | 1887a | 1888a | 1889a |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.24 – 22.72   | 0.16    | 0.118        | 合格 | 0.073   | 0.021 | 0.008 | 0.042 | 0.006        | 0.118        | 0.007 | 0.070 | 0.081 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.933 – 69.76  | 0.20    | 0.094        | 合格 | 0.028   | 0.051 | 0.094 | 0.005 | 0.038        | 0.016        | 0.012 | 0.015 | 0.001 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.078 – 14.73  | 0.10    | 0.037        | 合格 | 0.004   | 0.037 | 0.004 | 0.014 | 0.004        | 0.002        | 0.001 | 0.004 | 0.009 |
| CaO                            | 29.40 – 68.89  | 0.20    | <u>0.215</u> | 合格 | 0.188   | 0.021 | 0.037 | 0.024 | 0.056        | <u>0.215</u> | 0.079 | 0.041 | 0.109 |
| MgO                            | 0.19 – 4.529   | 0.16    | 0.054        | 合格 | 0.029   | 0.004 | 0.006 | 0.035 | 0.054        | 0.019        | 0.006 | 0.008 | 0.009 |
| SO <sub>3</sub>                | 2.117 – 4.701  | 0.10    | 0.015        | 合格 | 0.015   | 0.001 | 0.001 | 0.009 | 0.008        | 0.012        | 0.010 | 0.001 | 0.013 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.021 – 1.093  | 0.03    | <u>0.042</u> | 合格 | 0.023   | 0.023 | 0.012 | 0.023 | <u>0.042</u> | 0.017        | 0.002 | 0.002 | 0.014 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.014 – 1.248  | 0.03    | 0.006        | 合格 | 0.002   | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.003        | 0.001        | 0.001 | 0.002 | 0.006 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.020 – 1.793  | 0.02    | 0.008        | 合格 | 0.005   | 0.006 | 0.003 | 0.000 | 0.008        | 0.006        | 0.007 | 0.007 | 0.003 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.003 – 0.311  | 0.03    | 0.002        | 合格 | 0.000   | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.002        | 0.001        | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.003 – 0.2676 | 0.03    | 0.001        | 合格 | 0.001   | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000        | 0.001        | 0.001 | 0.001 | 0.000 |

\* 強熱減量分を除いて100%に規格化.

下線は基準を超えた値.

サンプラーを用いた. 9種の標準試料による検量線用ガラスビードを準備し, ZSX Primus IVを使用して検量線を作成した. 測定条件は表8に示す. 検量線作成の際, 理論マトリックス補正法を用いて共存元素補正を行っている. 試料を事前に焼成しているため検量線用標準値は強熱減量分を除いて再計算した値を使用し

た.

C114に従い, 各2個の評価用試料を用い, それぞれ定量分析を行った. 評価結果を表9および表10に示す. 分析結果はC114に定める基準を満足することが確認された.

表 10. 2 試料の平均値と認証値との差の評価 (ガラスビード法, ZSX Primus IV).

(mass%)

| 成分                             | 組成範囲*          | 2 試料の平均値と認証値の差 |               |    |         |        |        |               |              |        |              |        |             |
|--------------------------------|----------------|----------------|---------------|----|---------|--------|--------|---------------|--------------|--------|--------------|--------|-------------|
|                                |                | 基準             | 結果 (総合)       |    | 結果 (個別) |        |        |               |              |        |              |        |             |
|                                |                |                | 最大値           | 評価 | 1881a   | 1882a  | 1883a  | 1884a         | 1885a        | 1886a  | 1887a        | 1888a  | 1889a       |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.24 – 22.72   | ±0.2           | –0.09         | 合格 | 0.07    | 0.04   | –0.01  | 0.00          | –0.09        | 0.08   | –0.01        | –0.05  | –0.01       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.933 – 69.76  | ±0.2           | –0.16         | 合格 | 0.02    | –0.16  | 0.11   | 0.04          | 0.01         | 0.01   | –0.02        | 0.05   | –0.04       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.078 – 14.73  | ±0.10          | –0.056        | 合格 | –0.020  | 0.029  | 0.042  | –0.056        | 0.001        | 0.028  | –0.023       | 0.014  | 0.007       |
| CaO                            | 29.40 – 68.89  | ±0.3           | <u>–0.45</u>  | 合格 | 0.21    | –0.18  | 0.17   | –0.16         | <u>–0.45</u> | 0.13   | –0.10        | –0.06  | <u>0.31</u> |
| MgO                            | 0.19 – 4.529   | ±0.2           | 0.02          | 合格 | 0.00    | 0.00   | 0.00   | –0.01         | 0.02         | 0.01   | –0.02        | –0.01  | –0.02       |
| SO <sub>3</sub>                | 2.117 – 4.701  | ±0.1           | 0.05          | 合格 | 0.00    | —      | —      | –0.04         | –0.05        | 0.05   | –0.02        | 0.03   | 0.05        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.021 – 1.093  | ±0.05          | 0.012         | 合格 | 0.001   | –0.005 | 0.002  | 0.012         | –0.001       | 0.001  | –0.002       | –0.007 | 0.004       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.014 – 1.248  | ±0.05          | <u>–0.061</u> | 合格 | –0.009  | 0.009  | 0.005  | <u>–0.061</u> | 0.025        | –0.024 | <u>0.051</u> | –0.011 | 0.017       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.020 – 1.793  | ±0.03          | –0.007        | 合格 | –0.002  | –0.007 | –0.002 | 0.001         | 0.003        | –0.001 | –0.004       | –0.004 | 0.002       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.003 – 0.311  | ±0.03          | 0.003         | 合格 | –0.002  | 0.002  | 0.000  | 0.003         | 0.000        | –0.001 | –0.002       | –0.002 | 0.001       |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.003 – 0.2676 | ±0.03          | –0.018        | 合格 | 0.000   | –0.018 | 0.000  | 0.002         | 0.000        | 0.001  | 0.000        | 0.000  | 0.002       |

\* 強熱減量分を除いて 100% に規格化.  
下線は基準を超えた値.

表 11. 加圧成形試料測定条件 (ZSX Primus IV).

| 測定元素     | Si          | Al         | Fe         | Ca         | Mg         | S          | Na         | K          | Ti         | P          | Zn         | Mn         | Cl         |
|----------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 測定線      | K $\alpha$  | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ |
| アッテネータ   | 1/10        | 1/1        | 1/1        | 1/10       | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        | 1/1        |
| スリット     | S4          | S4         | S2         | S4         | S4         | S4         | S4         | S4         | S2         | S4         | S2         | S2         | S2         |
| 分光結晶     | PETH        | PETH       | LiF (200)  | LiF (200)  | RX25       | GeH        | RX25       | LiF (200)  | LiF (200)  | GeH        | LiF (200)  | LiF (200)  | GeH        |
| 検出器      | F-PC        | F-PC       | SC         | F-PC       | F-PC       | F-PC       | F-PC       | F-PC       | SC         | F-PC       | SC         | SC         | F-PC       |
| 測定時間 (秒) |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| ピーク      | 20          | 10         | 10         | 20         | 20         | 10         | 20         | 10         | 10         | 20         | 10         | 20         | 20         |
| バックグラウンド | —           | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          |
| X線通路     | 真空          |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| kV-mA    | 50 kV-50 mA |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 測定径      | 30 mm       |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

表 12. 加圧成形試料測定条件 (Supermini200).

| 測定元素     | Si         | Al         | Fe         | Ca         | Mg         | S          | Na         | K          | Ti         | P          | Zn         | Mn         | Cl         |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 測定線      | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ | K $\alpha$ |
| 分光結晶     | PET        | PET        | LiF (200)  | LiF (200)  | RX25       | PET        | RX25       | LiF (200)  | LiF (200)  | PET        | LiF (200)  | LiF (200)  | PET        |
| 検出器      | F-PC       | F-PC       | SC         | F-PC       | F-PC       | F-PC       | F-PC       | F-PC       | SC         | F-PC       | SC         | SC         | F-PC       |
| 測定時間 (秒) |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| ピーク      | 40         | 40         | 20         | 40         | 60         | 40         | 60         | 40         | 20         | 40         | 60         | 60         | 60         |
| バックグラウンド | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          | —          |
| X線通路     | 真空         |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| kV-mA    | 50 kV-4 mA |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
| 測定径      | 30 mm      |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |

#### 4.2. 加圧成形法

加圧成形試料は事前にタングステンカーバイト粉砕容器で粉砕を行った。粉砕の際には *N*-ヘキサンを粉

砕助剤として加えている (湿式粉砕)。粉砕後に乾燥させた試料はアルミニウムリングを用いて 150 kN で加圧成形した。7 種の標準試料による検量線用ペレッ

表 13. 2 試料間の差の評価 (加圧成形法, ZSX Primus IV).

(mass%)

| 成分                             | 組成範囲           | 2 試料間の差 |              |    |         |       |       |       |              |       |       |
|--------------------------------|----------------|---------|--------------|----|---------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|
|                                |                | 基準      | 結果 (全体)      |    | 結果 (個別) |       |       |       |              |       |       |
|                                |                |         | 最大値          | 評価 | 1881a   | 1884a | 1885a | 1886a | 1887a        | 1888a | 1889a |
| SiO <sub>2</sub>               | 18.637 – 22.38 | 0.16    | 0.103        | 合格 | 0.103   | 0.034 | 0.005 | 0.069 | 0.102        | 0.09  | 0.067 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.875 – 7.06   | 0.20    | 0.038        | 合格 | 0.026   | 0.003 | 0.038 | 0.029 | 0.013        | 0.032 | 0.017 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.152 – 3.09   | 0.10    | 0.003        | 合格 | 0.003   | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.003        | 0.001 | 0.003 |
| CaO                            | 57.58 – 67.87  | 0.20    | 0.119        | 合格 | 0.050   | 0.037 | 0.018 | 0.063 | 0.071        | 0.069 | 0.119 |
| MgO                            | 0.814 – 4.475  | 0.16    | 0.035        | 合格 | 0.012   | 0.007 | 0.012 | 0.001 | 0.014        | 0.035 | 0.005 |
| SO <sub>3</sub>                | 2.086 – 4.622  | 0.10    | 0.045        | 合格 | 0.008   | 0.022 | 0.011 | 0.007 | 0.045        | 0.045 | 0.008 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.021 – 1.068  | 0.03    | 0.017        | 合格 | 0.005   | 0.001 | 0.017 | 0.001 | 0.014        | 0.002 | 0.002 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.093 – 1.228  | 0.03    | 0.003        | 合格 | 0.002   | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.003        | 0.001 | 0.001 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.084 – 0.366  | 0.02    | 0.006        | 合格 | 0.002   | 0.006 | 0.001 | 0.000 | 0.000        | 0.003 | 0.001 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.022 – 0.306  | 0.03    | 0.004        | 合格 | 0.003   | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.004        | 0.003 | 0.002 |
| ZnO                            | 0.001 – 0.107  | 0.03    | 0.001        | 合格 | 0.001   | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000        | 0.001 | 0.001 |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.007 – 0.259  | 0.03    | 0.001        | 合格 | 0.001   | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000        | 0.000 | 0.000 |
| Cl                             | 0.0019 – 0.013 | 0.003   | <u>0.005</u> | 合格 | 0.003   | 0.001 | 0.002 | 0.002 | <u>0.005</u> | 0.001 | 0.000 |

下線は基準を超えた値.

表 14. 2 試料の平均値と認証値との差の評価 (加圧成形法, ZSX Primus IV).

(mass%)

| 成分                             | 組成範囲           | 2 試料の平均値と認証値の差 |               |    |               |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------|----------------|----------------|---------------|----|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                |                | 基準             | 結果 (全体)       |    | 結果 (個別)       |        |        |        |        |        |        |
|                                |                |                | 最大値           | 評価 | 1881a         | 1884a  | 1885a  | 1886a  | 1887a  | 1888a  | 1889a  |
| SiO <sub>2</sub>               | 18.637 – 22.38 | ±0.2           | 0.19          | 合格 | 0.00          | 0.19   | –0.11  | –0.04  | –0.03  | 0.04   | 0.03   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.875 – 7.06   | ±0.2           | 0.14          | 合格 | 0.07          | –0.03  | 0.08   | 0.14   | –0.12  | –0.08  | –0.05  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.152 – 3.09   | ±0.10          | 0.04          | 合格 | 0.000         | –0.040 | 0.010  | 0.010  | 0.000  | 0.040  | –0.020 |
| CaO                            | 57.58 – 67.87  | ±0.3           | –0.15         | 合格 | 0.09          | –0.01  | –0.15  | 0.11   | 0.05   | –0.04  | 0.00   |
| MgO                            | 0.814 – 4.475  | ±0.2           | 0.07          | 合格 | –0.07         | 0.07   | 0.07   | 0.00   | –0.02  | –0.02  | 0.05   |
| SO <sub>3</sub>                | 2.086 – 4.622  | ±0.1           | 0.08          | 合格 | 0.06          | –0.08  | –0.03  | 0.08   | 0.03   | 0.01   | –0.02  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.021 – 1.068  | ±0.05          | 0.007         | 合格 | –0.007        | –0.007 | 0.000  | –0.004 | 0.007  | 0.000  | 0.005  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.093 – 1.228  | ±0.05          | 0.005         | 合格 | –0.004        | 0.005  | 0.003  | –0.003 | 0.002  | –0.002 | 0.004  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.084 – 0.366  | ±0.03          | 0.005         | 合格 | 0.005         | –0.001 | 0.002  | 0.001  | –0.003 | –0.004 | –0.003 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.022 – 0.306  | ±0.03          | –0.004        | 合格 | 0.002         | 0.001  | –0.003 | –0.001 | –0.002 | –0.004 | 0.001  |
| ZnO                            | 0.001 – 0.107  | ±0.03          | –0.002        | 合格 | –0.002        | 0.000  | 0.001  | 0.000  | 0.000  | 0.001  | –0.001 |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.007 – 0.259  | ±0.03          | 0.002         | 合格 | 0.001         | 0.002  | –0.001 | –0.001 | –0.001 | –0.001 | 0.001  |
| Cl                             | 0.0019 – 0.013 | ±0.005         | <u>–0.007</u> | 合格 | <u>–0.007</u> | 0.001  | 0.000  | 0.000  | –0.003 | 0.000  | 0.000  |

下線は基準を超えた値.

トを用い、蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus IV および Supermini200 を使用して検量線を作成した。測定条件を表 11, 表 12 に示す。共存元素補正には理論マトリックス補正を適用している。

ガラスビード同様、各 2 個の評価用試料を用い、それぞれ定量分析を行った。ZSX Primus IV による分析の評価結果を表 13 および表 14 に、Supermini200 による評価結果を表 15 および表 16 に示す。加圧成形試料についても C114 に定める合格基準を満足することが

確認された。

## 5. フリーライムの蛍光 X 線分析

クリンカーの焼成後に残っている未反応の遊離酸化カルシウムをフリーライム (fCaO) という。フリーライムが多いとコンクリートにした際、水和によって膨張しコンクリートを劣化させる。日本国内ではクリンカー中のフリーライム量は 1% 以下で管理されているが、海外では高い場合もあり管理対象となる。

表 15. 2 試料間の差の評価 (加圧成形法, Supermini200).

(mass%)

| 成分                             | 組成範囲           | 2 試料間の差 |         |    |         |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|----------------|---------|---------|----|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                |                | 基準      | 結果 (全体) |    | 結果 (個別) |       |       |       |       |       |       |
|                                |                |         | 最大値     | 評価 | 1881a   | 1884a | 1885a | 1886a | 1887a | 1888a | 1889a |
| SiO <sub>2</sub>               | 18.637 – 22.38 | 0.16    | 0.080   | 合格 | 0.020   | 0.047 | 0.012 | 0.021 | 0.052 | 0.080 | 0.014 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.875 – 7.06   | 0.20    | 0.027   | 合格 | 0.004   | 0.016 | 0.004 | 0.010 | 0.027 | 0.019 | 0.006 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.152 – 3.09   | 0.10    | 0.011   | 合格 | 0.011   | 0.009 | 0.000 | 0.000 | 0.008 | 0.007 | 0.001 |
| CaO                            | 57.58 – 67.87  | 0.20    | 0.117   | 合格 | 0.117   | 0.123 | 0.025 | 0.023 | 0.008 | 0.051 | 0.039 |
| MgO                            | 0.814 – 4.475  | 0.16    | 0.032   | 合格 | 0.004   | 0.018 | 0.014 | 0.000 | 0.019 | 0.032 | 0.003 |
| SO <sub>3</sub>                | 2.086 – 4.622  | 0.10    | 0.055   | 合格 | 0.010   | 0.011 | 0.023 | 0.017 | 0.048 | 0.055 | 0.024 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.021 – 1.068  | 0.03    | 0.005   | 合格 | 0.002   | 0.005 | 0.003 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.001 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.093 – 1.228  | 0.03    | 0.011   | 合格 | 0.011   | 0.004 | 0.002 | 0.000 | 0.005 | 0.002 | 0.001 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.084 – 0.366  | 0.02    | 0.002   | 合格 | 0.001   | 0.003 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.001 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.022 – 0.306  | 0.03    | 0.003   | 合格 | 0.000   | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.003 | 0.001 | 0.001 |
| ZnO                            | 0.001 – 0.107  | 0.03    | 0.001   | 合格 | 0.000   | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.007 – 0.259  | 0.03    | 0.002   | 合格 | 0.001   | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.002 |
| Cl                             | 0.0019 – 0.013 | 0.003   | 0.001   | 合格 | 0.001   | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

表 16. 2 試料の平均値と認証値との差の評価 (加圧成形法, Supermini200).

(mass%)

| 成分                             | 組成範囲           | 2 試料の平均値と認証値の差 |         |    |         |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|----------------|----------------|---------|----|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                |                | 基準             | 結果 (全体) |    | 結果 (個別) |       |       |       |       |       |       |
|                                |                |                | 最大値     | 評価 | 1881a   | 1884a | 1885a | 1886a | 1887a | 1888a | 1889a |
| SiO <sub>2</sub>               | 18.637 – 22.38 | ±0.2           | 0.20    | 合格 | 0.05    | 0.20  | 0.04  | 0.14  | 0.14  | 0.02  | 0.05  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.875 – 7.06   | ±0.2           | 0.13    | 合格 | 0.07    | 0.05  | 0.07  | 0.13  | 0.11  | 0.07  | 0.04  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.152 – 3.09   | ±0.10          | 0.041   | 合格 | 0.005   | 0.036 | 0.016 | 0.007 | 0.005 | 0.041 | 0.021 |
| CaO                            | 57.58 – 67.87  | ±0.3           | 0.18    | 合格 | 0.18    | 0.01  | 0.07  | 0.12  | 0.00  | 0.13  | 0.03  |
| MgO                            | 0.814 – 4.475  | ±0.2           | 0.08    | 合格 | 0.08    | 0.07  | 0.03  | 0.02  | 0.03  | 0.04  | 0.07  |
| SO <sub>3</sub>                | 2.086 – 4.622  | ±0.1           | 0.08    | 合格 | 0.03    | 0.07  | 0.00  | 0.08  | 0.03  | 0.03  | 0.01  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.021 – 1.068  | ±0.05          | 0.009   | 合格 | 0.004   | 0.004 | 0.001 | 0.006 | 0.001 | 0.009 | 0.001 |
| K <sub>2</sub> O               | 0.093 – 1.228  | ±0.05          | 0.006   | 合格 | 0.006   | 0.005 | 0.004 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.001 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.084 – 0.366  | ±0.03          | 0.004   | 合格 | 0.002   | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.001 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.022 – 0.306  | ±0.03          | 0.003   | 合格 | 0.001   | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.001 |
| ZnO                            | 0.001 – 0.107  | ±0.03          | 0.002   | 合格 | 0.002   | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.007 – 0.259  | ±0.03          | 0.002   | 合格 | 0.000   | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Cl                             | 0.0019 – 0.013 | ±0.005         | 0.001   | 合格 | 0.000   | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 |

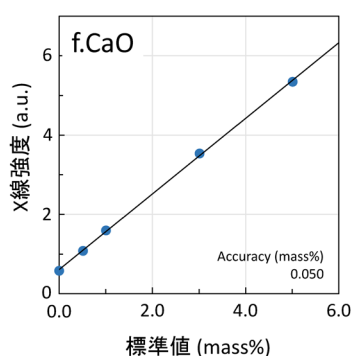


図 1. フリーライム (f.CaO) 検量線. 測定条件: 40 kV-70 mA. 測定時間: 10 秒.

クリンカー中のフリーライムと他のカルシウム化合物は、蛍光 X 線スペクトルとしては区別ができないため蛍光 X 線分析法ではフリーライムの分析はできない。そのため通常は化学分析または X 線回折装置を用いて分析が行われる。しかし、フリーライムの回折ピーク強度はフリーライムの含有率と相関があり、この回折ピークを測定することで蛍光 X 線分析装置でも定量分析が可能になる。図 1 はリガク多元素同時蛍光 X 線分析装置 Simultix15 に取り付けられた回折ピーク測定用特殊固定チャンネルを用いてフリーライムの回折ピーク強度を測定し作成した検量線である。フリーラ

イムは空気中の水分や炭酸ガスによって変化しやすいため試料の取り扱いに注意する必要があるが、良好な検量線が得られることがわかる。

## 6. まとめ

ポルトランドセメントを用い、ASTM C114に基づいた分析評価を行った。その結果、高出力タイプの蛍光X線分析装置および卓上小型蛍光X線分析装置でC114の規格を満足する結果が得られることが示された。

セメント製造工程では各工程の把握・管理を行うため一定時間ごとに分析が行われる。プラントの規模にもよるが工程ごとの分析試料を総計すると測定試料数は多数になり、高いスループットで結果を出すことが求められる。今回の結果が示すように、2試料間の差および2試料の平均値と認証値の差はともに多くの成分で基準値に対して十分に小さく、実験に用いた測定条件よりさらなる測定時間短縮が可能である。

## 参考文献

- (1) セメントの常識, (社)セメント協会, (2014).
- (2) 大門正機編訳: JME材料科学 セメントの科学—ポルトランドセメントの製造と硬化—, 内田老鶴圃, (1989).
- (3) R. H. Bogue: *The Chemistry of Portland Cement*, 2nd ed., Reinhold Publishing Company, (1955).
- (4) 黒田康貴: C&Cセメント・コンクリートエンサクロペディア, セメント協会, (1996), 67–68.
- (5) 下田 孝: 国立科学博物館 技術の系統化調査報告書, **23** (2016).
- (6) JIS R 5210:2009, ポルトランドセメント
- (7) ASTM C-114-18, *Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*.
- (8) JIS R 5204:2002, セメントの蛍光X線分析方法
- (9) GB/T 176-2008, *Methods for chemical analysis of cement*.
- (10) 渡邊健二: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 2, 18–21.